

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-1104

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 G 9/00

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

7924-5E

⑬ 公開 平成2年(1990)1月5日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑮ 特 願 昭63-81245

⑯ 出 願 昭63(1988)4月4日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)3月8日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-52692

⑳ 発 明 者 青 嶋 良 幸 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内  
 ㉑ 発 明 者 清 水 明 彦 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内  
 ㉒ 出 願 人 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野6丁目16番20号  
 ㉓ 代 理 人 弁理士 佐 野 忠

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

## 2. 特許請求の範囲

(1) 非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セバレータと、該多孔質セバレータの少なくとも一方の側に設けられる分極性電極とからなる構成体の両側に導電性集電電極を有する電気二重層コンデンサにおいて、上記構成体の少なくとも陽極側の集電電極と分極性電極の間に導電性金属酸化物により被覆した粉末と、バインダーとを少なくとも有する導電層を介在させたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

(2) 導電性金属酸化物がフッ素及び/又はアンチモンを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層コンデンサ。

(3) 導電性金属酸化物が酸化錫( $\text{SnO}_2$ )又は酸化錫( $\text{SnO}_2$ )と酸化インジウム( $\text{InO}_2$ )の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電気二重層コンデンサ。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、電気二重層コンデンサに係り、詳しくは集電電極と分極性電極との間に設ける導電層を改善したものに関する。

## 従来の技術

電気二重層コンデンサは、従来のコンデンサに比較して単位体積当たり数千倍にも及び静電容量を持っているため、コンデンサと電池の両方の機能を有することかでき、例えば後者よりの応用例としてバックアップ用電源に用いられている。

電気二重層コンデンサは、例えば第5図に示すように、非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セバレータaを介して活性炭等からなる層に電解液を含浸させた1対の分極性電極b、b'を設け、これらのそれぞれの分極性電極に電子伝導性かつイオン不透過性の導電性集電電極c、c'を設けて基本セルを構成し、この基本セルを絶縁体d、d'により封止した構造を有するものである。

このような電気二重層コンデンサのセル抵抗は、

充電時間の速さや放電電流の取り出せる大きさに関係し、抵抗値の小さいほど良い。

この抵抗値を小さくするためには、集電電極と分極電極の電氣的接続を良くしなければならないが、一般的な金属材料のアルミニウムやステンレスチールを用いた集電電極は分極性電極との接触抵抗が大きく、また、長い間の使用のうちには電解液に侵されることがあって安定したコンデンサの動作特性を得られない。

そこで、特開昭59—3915号公報に記載されているように、分極性電極と集電電極兼用の金属収納ケースとの間にカーボンブラック、黒鉛を含有する導電層を介在させた電気二重層コンデンサが提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、このようなカーボンブラック、黒鉛粒子表面には種々の官能基や不純物(Ca、K等)が存在するため汚れていると言ってよい。これらの物質が電解液と反応し、反応電流が流れ、コンデンサの直流漏れ電流が大きくなり、自己放

電の増大につながるという問題点があった。

また、カーボンブラック、黒鉛の代わりにAg、Cu、Ni等の電気抵抗の小さい金属を用いた導電層を陽極側に設けることもできるが、この場合には長い使用のうちには電解液との反応でこれら金属は溶出し、抵抗が増大するという問題点があった。

本発明の目的は、集電電極と分極性電極の間に設けられる導電膜を電解液との反応性が少なく、電解液に安定であるように改善し、内部抵抗の小さい安定性のある電気二重層コンデンサを提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、上記課題を解決するために、非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セバレータと、該多孔質セバレータの少なくとも一方の側に設けられる分極性電極とからなる構成体の両側に導電性集電電極を有する電気二重層コンデンサにおいて、上記構成体の少なくとも陽極側の集電電極と分極性電極の間に導電性金属酸化物により被覆した粉末と、バインダーとを少なくとも有する導電

層を介在させたことを特徴とする電気二重層コンデンサを提供するものである。

この場合、導電性金属酸化物にフッ素及び/又はアンチモンを含有させることもできる。導電性金属酸化物としては酸化錫( $\text{SnO}_2$ )又は酸化鉛( $\text{PbO}_2$ )と酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )の混合物が好ましい。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明における電気二重層コンデンサにおいては、少なくとも陽極側の集電電極と分極性電極の間に導電性金属酸化物で被覆した粉末と、バインダーを少なくとも有する導電層を設ける。

この導電性金属酸化物としては、酸化ルテニウム( $\text{RuO}_2$ )、酸化第二錫( $\text{SnO}_2$ )、酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )あるいは酸化第二錫( $\text{SnO}_2$ )と酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )の混合物でITOと呼ばれるもの、さらにはこれらの2以上の混合物が挙げられる。

この導電性金属酸化物で被覆した粉末は、金属粉末、セラミックス、プラスチック、無機酸化物等の絶縁物、カーボンブラック、黒鉛、活性炭の粉末等の担体粉末に上記の導電性金属酸化物を

被覆したものであって、この被覆には例えば、塩化第二錫( $\text{SnCl}_2$ )の酸性液を加熱した上記担体粉末に噴霧することが挙げられる。この際、フッ化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{F}$ )、塩化アンチモン( $\text{SbCl}_3$ )の少なくとも一方を塩化第二錫とともに酸性液にして噴霧すると、フッ素、アンチモンを酸化錫( $\text{SnO}_2$ )膜に含有させることができ、これは酸化錫の半導体に対するドナーの添加になって電気伝導性が向上し、分極性電極等との接触抵抗も小さく、しかも化学的に安定になる等好ましい。詳細には昭和63年3月8日出願の特許願(1)に記載されているものが利用できる。

担体粉末として用いられる金属粉末としては、銀(Ag)、銅(Cu)、金(Au)、白金(Pt)、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、ステンレス、あるいはこれらの2以上の混合金属が挙げられる。また、プラスチックとしては、例えばレゾール型フェノール樹脂の如き熱硬化性樹脂等の粉末が挙げられ、球状のものも好ましく使用される。また、フェノール、ポリ

アクリルニトリル、レーヨン、セルロース等の炭化物又は炭化賦活したものも挙げられる。セラミックスとしては各種のセラミックス材料、無機炭化物としては、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $ZrO$ 、 $TiO_2$ 、 $PbO$ 、 $MgO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $BaO$ 等の金属炭化物単体あるいはこれらの混合物が挙げられる。

また、本発明の導電層に用いられるバインダーは、導電層を形成できるものであればいずれも使用でき、一般的に塗料等で使用されているセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、フェノール樹脂、ゴム、ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂、これらの変成物や混合物が挙げられる。

上記導電層を形成するには、上記の材料等を溶剤に溶解し、その塗料を後述する材料からなる分極性電極又は集電電極に塗布・乾燥して形成しても良く、また、この塗料の固形分を多くして三本ロール等により混練、成形してシートとするか、

この塗料から溶剤を除いた材料を溶融成形してシートとし、これを集電電極と分極性電極の間に介在させることもできる。

本発明の電気二重層コンデンサの分極性電極には活性炭、電解液等を含有するが、活性炭としては、例えばレゾール型フェノール樹脂、レゾール/ノボラック型フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、レーヨン、ポリアクリルニトリル、ビッチ系樹脂といった合成高分子材料からなる球状、無定形、繊維状等のものや、ヤシガラ、オガクズ、石炭といった天然高分子材料等から作られる活性炭が使用される。

これらの活性炭にはカーボンブラックのような導電性物質を併用することもでき、また、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、その他上記例示の樹脂等をバインダーとして併用できる。

上記電解液には、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等のエステル類、アセトニトリ

ル等のニトリル類、クロロホルム等のハロゲン化合物類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ピリジン等のアミン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ブタノール等のアルコール類、ニトロメタン等のニトロ化合物類、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物等の溶媒に $CaO_2^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 等のリチウム塩その他の金属塩、アルキルアンモニウム塩、アルキルホスホニウム塩、あるいはこれらの混合物等を溶解したものが挙げられるが、これに限定されるものではなく、酸、アルカリや塩類の水溶液の電解質液も使用できる。

分極性電極を作成するには、バインダーを上記電解質を溶解した電解質溶液に加熱溶解し、そのままあるいは冷却してゲル状(力を加えない限り流動、変形しない固形状態)にしてから活性炭、導電性物質等を加えるか、樹脂、電解質液、活性炭、導電性物質を同時に加えて例えば三本ロール等で混練しシート状に成形する方法、あるいはガスケットに分極性電極の電解液を除いた材料を充

填し、これを2つ作ってそれぞれに電解液を含浸させた後、多孔質セパレータの両側に重ねるようにしても良い。

本発明に用いられる導電性集電電極としては、電解質液に安定な金属箔、導電性ゴム、不浸透処理した可塑性グラファイト等が例示される。

また、本発明に用いられる多孔質セパレータは、その材質としてはセロハン、ポリプロピレンやポリエチレン等の高分子材料や天然繊維が挙げられる。

本発明の電気二重層コンデンサを製造するには、上記導電層を例えば陽極側の集電電極又は分極性電極に塗布形成してから、両側の分極性電極で多孔質セパレータを両側から挟み、さらに集電電極で両側の分極性電極を挟み、封止するか、上記導電層の成形体を多孔質セパレータの両側の分極性電極の例えば陽極側に重ねてから集電電極で両側の分極性電極を挟み付けるようにすることが挙げられる。

本発明における電気二重層コンデンサには、多

孔質セバレータの両側に分極性電極を有し、それぞれの分極性電極に集電電極を有する構造のもののみならず、多孔質セバレータの片側に分極性電極を有し、この分極性電極と多孔質セバレータのそれぞれに集電電極を設けたものも含まれる。

#### 作用

表面を導電性金属酸化物で被覆した粉末を導電物質として導電層に含有させたので、カーボンブラックや黒鉛を用いる場合のように、その表面が電解液等と反応することがないのみならず、電解液に溶出する量も金属より少ない。しかも導電性金属酸化物の電気抵抗は $3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下の比抵抗であるので、導電層の電気抵抗も小さくできる。

#### 実施例

次に本発明の実施例を第1図ないし第4図に基づいて説明する。

#### 実施例1

まず、水1500gに塩化錫( $\text{SnCl}_4$ )600.0gを溶解した後、塩酸200ml加えて酸化錫( $\text{SnO}_2$ )の母液とする。

1を導電層2を上側にして重ねる。そして、ステンレス製金属ケース5を導電層2に重ね、さらにポリプロピレン製パッキン8を介して外装ケース3と金属ケース5とをカシメ固定する。

このようにして作製された電気二重層コンデンサを第2図に示す測定回路の供試料端子7、8に接続する。この状態でスイッチSWを端子9側に接続させ、2.8Vに達した後から定電圧充電に切り換え、30分間試料に充電させる。その後、スイッチSWを端子10側に切り換え、第3図に示すように5mAで定電流放電し、電圧計11で1.0Vになった時刻 $T_1$ と、0.5Vになった時刻 $T_2$ とを測定する。これらの測定値から次式により静電容量を求める。また、試料の電気二重層コンデンサを70℃、200時間放置した後、上記と同様にして静電容量を求め、その静電容量の変化率を計算し、その結果を表に示す。なお12は電源、13は電流計、14は可変抵抗器である。

$$C = \frac{I (T_2 - T_1)}{0.5}$$

ただし、C: 静電容量(Parad)

I: 電流(Aap)

石英ガラス容器を500℃に加熱し、この中にアルミニウム粉末(平均粒径 $1 \mu\text{m}$ )を入れて500℃に加熱し、これらの加熱粉末に上記の母液を噴霧する。これによりアルミニウム粉末はその表面が酸化錫( $\text{SnO}_2$ )により被覆されたことになる。

この酸化錫被覆粉末をエチルセルローズ及び少量の溶媒(キシレンとメチルエチルケトンの混合溶液)とともに三本ロールミルで混練りし、塗料化する。

次に活性炭とポリテトラフルオロエチレン(PTFE)と電解液(0.5モル過塩素酸テトラエチルアンモニウムのパーブチロラクトン溶液)とを三本ロールミルで混練りしてシートとし、第1図に示す直径13mm厚さ0.5mmの分極性電極1、1'を作製する。

この分極性電極1に上記導電層用塗料を塗布・乾燥し、 $1 \mu\text{m}$ の導電層2を形成する。

ついで、白金の外装ケース3に分極性電極1'を載置し、これにポリプロピレンフィルムからなる多孔質セバレータ4を重ね、さらに分極性電極

$T_1, T_2$ : 時刻(分)

また、上記で得た電気二重層コンデンサを第4図に示す測定回路の供試料端子15、16に接続し、2.8Vの定格電圧に充電してから30分後に電圧計17の読み $V_R$ と抵抗値18のRから漏れ電流

$$I_C = \frac{V_R}{R} \text{ A (アンペア)}$$

を計算で求め、これと上記静電容量の測定の場合と同様に70℃、200時間放置した試料のコンデンサの漏れ電流を求め、その変化率を表に示す。

#### 実施例2

実施例1において、塩化錫の代わりに塩化インジウム( $\text{InCl}_3$ )250g、塩化錫( $\text{SnCl}_4$ )5.8gを用いた以外は同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様にして求めた結果を表に示す。

#### 実施例3

実施例1において用いた酸化錫母液にフッ化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{F}$ )413g加えて新たな母液とし、これを使用した以外は実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様にし

て求めた結果を表に示す。

#### 実施例4～10

表に示す担体物質、被覆物及びバインダー樹脂を用い、担体粉末の厚さを表に示す厚さにした以外は実施例1、実施例2と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様にして求めた結果を表に示す。なお、表中、被覆物 $\text{SnO}_2$ は実施例1、被覆物ITOは実施例2と同様にして作製された被覆粉末を用いたことを示す。また、表中炭化フェノールは粒状のクレゾール型フェノール樹脂を600℃のアルゴンガス中で炭化したものである。

#### 比較例1、2

実施例1において、導電層の被覆粉末の代わりにカーボンブラック（アセチレンブラック）、銀（Ag）をそれぞれ用いた以外は同様にして導電層を形成し、以下実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様に測定した結果を表に示す。

（この頁以下余白）

	担体粉末	被覆物		バインダー樹脂	静電容量変化(%)	漏れ電流変化(%)
		種類	厚さ			
実施例1	Ag	$\text{SnO}_2$	1 $\mu\text{m}$	エチルセルローズ	4.5	12
実施例2	Ag	ITO	1 $\mu\text{m}$	エチルセルローズ	6.2	15.4
実施例3	Ag	Fを含む $\text{SnO}_2$	1 $\mu\text{m}$	エチルセルローズ	4.0	11.2
実施例4	Ni	$\text{SnO}_2$	1 $\mu\text{m}$	エチルセルローズ	5.8	15.9
実施例5	Ni	ITO	1 $\mu\text{m}$	エチルセルローズ	7.0	16.6
実施例6	$\text{SiO}_2$	$\text{SnO}_2$	0.1 $\mu\text{m}$	フェノール	7.7	13.7
実施例7	$\text{SiO}_2$	ITO	0.1 $\mu\text{m}$	フェノール	8.6	14.5
実施例8	炭化フェノール	$\text{SnO}_2$	5 $\mu\text{m}$	フェノール	7.3	14.1
実施例9	炭化フェノール	ITO	5 $\mu\text{m}$	フェノール	9.0	15.4
実施例10	炭化フェノール	$\text{SnO}_2$	5 $\mu\text{m}$	ブチルゴム	8.4	16.2
比較例1	カーボンブラック	—	—	エチルセルローズ	9.3	23.5
比較例2	銀	—	—	エチルセルローズ	46.7	124.5

この結果から、実施例のものはいずれも静電容量変化、漏れ電流変化が比較例より顕著に小さいことがわかり、これは導電性金属酸化物の化学安定性に基づくものである。

#### （発明の効果）

本発明によれば、導電層に導電性金属酸化物を被覆した導電性物質を用いたので、その表面は化学的に安定であり、したがってこの導電層を用いた電気二重層コンデンサは従来のカーボンブラックを用いた導電層を設けた電気二重層コンデンサ比べ、当初のみならず経時的にも直流漏れ電流が少なく、静電容量の大きなコンデンサを提供できる。また、従来の金属の導電性物質を使用した導電層を設けた電気二重層コンデンサに比べ、電解液に対する溶出が少ないから、電気抵抗も小さいのみならず、導電性酸化物そのものの電気抵抗も大きくはないので電気二重層コンデンサにおいて取り出せる電流も大きくできる。

#### 4.図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の断面図、第2図はその静電容量の測定回路図、第3図はその動作説明図、第4図は漏れ電流の測定回路図、第5図は一般的な電気二重層コンデンサの断面図である。

図中、1、1'は分極性電極、2は導電層、3、5は集電電極、4は多孔質セパレータである。

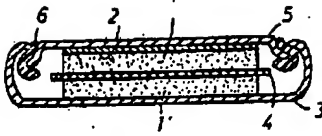
昭和63年04月04日

特許出願人 太陽誘電株式会社

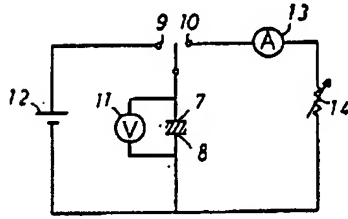
代理人 弁理士 佐野 忠



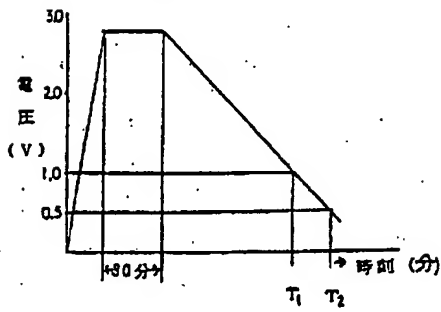
第 1 図



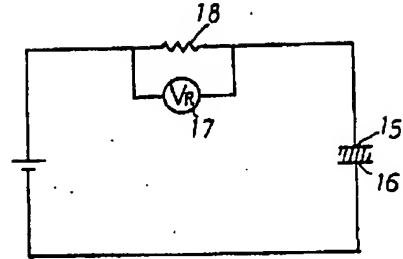
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

